

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 04 DEC 2003

WIPO PCT

EP03/11926

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 52 259.6

**Anmeldetag:** 07. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von  
Pseudojononen und Jononen

**IPC:** C 07 C 49/203

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

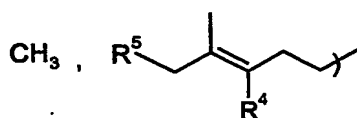
Scholz

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formel (I), sowie ihrer Isomeren

wobei  $R^1$

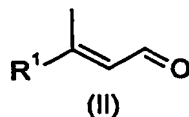


bedeutet

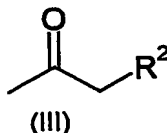
$R^2$ ,  $R^3$  Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeuten, mit der Maßgabe, das  $R^2$  von  $R^3$  verschieden sein muss,

$R^4$ ,  $R^5$  Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> bedeuten

durch Umsetzen eines Aldehyds der Formel (II),



mit einem Überschuss eines Ketons der allgemeinen Formel (III)



wobei  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid bei erhöhter Temperatur in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass

- die Durchmischung der homogenen Lösung von Aldehyd, Keton und wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur von 10 bis 120°C stattfindet, dann
- das nicht im Reaktionsgemisch gelöste Wasser und Alkalihydroxid abgetrennt werden,

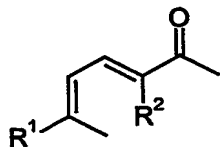
## 2

- 5 c) anschließend das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrig siedendsten Komponente und einem Dampfdruck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300 Minuten ermöglicht,
- d) das Reaktionsgemisch unter Entspannung abgekühlt wird
- 10 e) das Keton mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und
- f) das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne von überschüssigem Aldehyd und Nebenkomponenten befreit wird
- 15 2. Kontinuierliches Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ketonkomponente der allgemeinen Formel (II) im 5 bis 50-fachen Überschuss zugegeben wird, wobei der nicht umgesetzten Anteil nach der Reaktionsstrecke bei einem Druck von  $10^7$  bis  $5 \cdot 10^8$  mPa<sub>abs.</sub> abgetrennt und dem Frischketon zur Synthese wieder zugeführt wird.
- 20 3. Kontinuierliches Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur bei gegebener Verweilzeit so gewählt wird, dass der Umsatz der Aldehydkomponente 60 bis 98% beträgt, und der nicht umgesetzte Aldehyd abgetrennt und in die Umsetzung rückgeführt wird.
- 25 4. Kontinuierliches Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt des zur Reaktion eingesetzten Ketons der Formel (III) zwischen 1 und 15% liegt.
- 30 5. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formel (I) dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des zur Reaktion eingesetzten Alkalihydroxids zwischen 0,005 und 50 Gew.%, vorzugsweise 5 – 10 Gew.% liegt.
- 35 6. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formel (I) dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Keton der Formel (III) im wesentlichen aus nach der Reaktion abgetrenntem, überschüssigem Keton der Formel (III) mit einem Wassergehalt von 1 – 15% besteht, dem sowohl wasserfreies als auch wasserhaltiges Keton der Formel (III) mit einem Wassergehalt von 1 – 15% ergänzt werden darf.

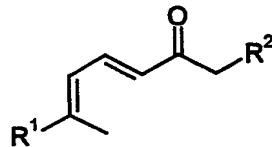
## 3

7. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formel (I) dadurch gekennzeichnet, dass bei Umsatz mit Ketonen der allgemeinen Formel (III) mit  $R^2 \equiv H$  ein Produktgemisch erhalten wird, welches 70 bis 95 % n-Alkylpseudojonone und nur 5 bis 30 % iso-Alkylpseudojonone enthält.

5



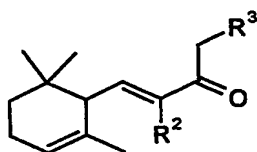
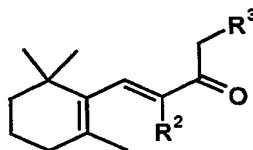
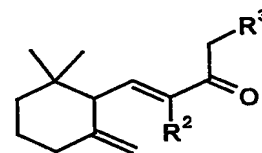
iso - Alkylpseudojonon



n - Alkylpseudojonon

8. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Jononen der allgemeinen Formeln (IV), (V) und (VI) dadurch gekennzeichnet, dass die nach Anspruch 1 bis 7 erhaltene Pseudojonone zu Jononen der allgemeinen Formeln

10

 $\alpha$ -Isomer  
(IV) $\beta$ -Isomer  
(V) $\gamma$ -Isomer  
(VI)

15

umgesetzt wird in der Form, dass das Verhältnis der n-Form ( $R^2 = H$ ,  $R^3 = \text{Alkyl}$ ) zur iso-Form ( $R^2 = \text{Alkyl}$ ,  $R^3 = H$ ) gemäß Anspruch 7 erhalten bleibt.

20

9. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Jononen der allgemeine Formel (IV) bis (VI) dadurch gekennzeichnet, dass die nach Anspruch 1 bis 7 erhaltenen Pseudojonone mit hochprozentiger Schwefelsäure in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels zu Jononen umgesetzt werden, wobei die Reaktionstemperatur 0-20°C und die Verweilzeit zwischen Zyklisierung und Hydrolyse 10 bis 300 Sekunden, vorzugsweise 120 Sekunden beträgt.

## Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen und Jononen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen und deren gegebenenfalls anschließende Zyklisierung zu Jononen. Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen wie 6-Methylhepta-3,5-dien-2-on, Pseudojonon, Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron sowie deren Zyklisierungsprodukten  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Jonon,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Methyljonon (N-Form, iso-Form bzw. Gemische) und Homologen. Diese Stoffe sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung als Riechstoffe und Riechstoffzwischenprodukte. Pseudojonon selbst ist darüber hinaus bedeutendes Zwischenprodukt für die Herstellung der Vitamine E und A sowie von Carotinoiden.  $\beta$ -Jonon ist ein bedeutendes Zwischenprodukt für die Herstellung von Vitamin A und Carotinoiden.

15 Entsprechend ihrer technischen Bedeutung ist der wirtschaftliche Anreiz hoch, diese Verbindungen möglichst vorteilhaft herzustellen.

Zur Herstellung von Pseudojononen aus Citral sind zahlreiche Methoden bekannt.

20 In PL 147748 wird ein Verfahren zur Herstellung von Jononen durch Kondensation von Citral und Aceton an basischen Ionentauschern bei 56 °C beschrieben. Hiernach werden Aceton und Citral für 5 Stunden diskontinuierlich in einem Kolben mit dem Katalysator gerührt. Angaben zur technischen Durchführung der Reaktion werden in diesem Patent nicht gemacht. Nachteilig an diesem Verfahren sind die sehr geringen Raum-Zeit-Ausbeuten.

25 In DE 3319-430-A wird die Herstellung von höheren Ketonen durch Kondensation von Methylketonen und ungesättigten Aldehyden an gemischten Metallkatalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff bei 100 bis 280 °C und 10 bis 60 bar in einem Rohrreaktor beansprucht.

30 Ein Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen durch Umsetzung von Citral mit Aceton unter Verwendung von LiOH als Katalysator wird in US 4,874,900 beschrieben. Hiernach wird die Reaktion batch-weise oder kontinuierlich bei Temperaturen von -20 bis 240°C durchgeführt. Der Druck wird so eingestellt, dass das Reaktionsgemisch bei der entsprechenden Temperatur in der flüssigen Phase bleibt. Beim diskontinuierlichen Betrieb werden die Reaktanten in einem Kessel verrührt und der Katalysator nach Beendigung der Reaktion abfiltriert, während bei der kontinuierlichen Fahrweise die vorgemischten Reaktanten durch eine mit Katalysator gefüllte Kolonne gepumpt werden. In beiden Fällen wird das Reaktionsgemisch nach Reaktionsende mit CO<sub>2</sub> neutralisiert und das überschüssige Keton abdestilliert. Bei diesem Verfahren werden bei

## 2

einem Molverhältnis Aceton zu Citral von 20 mol/mol Ausbeuten von 89,5% Citral erzielt. Diese geringen Ausbeuten sind für ein großtechnisches Verfahren unbefriedigend.

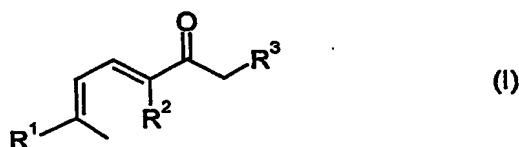
5 In DE 31 14071 wird ein Verfahren zur Herstellung von Pseudjononen durch Umsetzung eines Aldehyds mit einem Überschuss eines Ketons bei erhöhter Temperatur beschrieben.

10 Auch für die anschließende Zyklisierung von Pseudojononen zu Jononen sind im Stand der Technik zahlreiche Methoden bekannt. So ist bekannt, dass bei der Zyklisierung von Pseudojonon mit Säuren, wie konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jononen erhalten werden. Das Verhältnis der Mengen, in welchen diese Verbindungen entstehen, ist stark von den Bedingungen, unter denen die Reaktion stattfindet abhängig.

15 Bei Zyklisierungen mit konzentrierter Schwefelsäure, die stark exotherm verlaufen, ist es wichtig die entstehende Reaktionswärme möglichst schnell abzuführen, um örtliche Überhitzungen zu vermeiden. Zu diesem Zweck werden dem Reaktionsgemisch bei den bekannten Verfahren Verdünnungsmittel zugegeben.

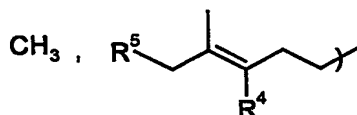
20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Pseudojononen und einer sich gegebenenfalls daran anschließenden Zyklisierung zu den entsprechenden Jononen, das im Vergleich zum Stand der Technik weniger Einsatzstoffe braucht und pro Einsatzstoff mehr Produkt erzeugt.

Erfindungsgemäß gelöst wurde die Aufgabe durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formel (I), sowie ihrer Isomeren



25

wobei  $R^1$



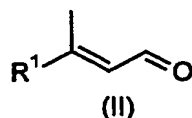
bedeutet

## 3

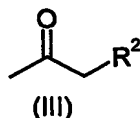
$R^2, R^3$  Wasserstoff,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$  bedeuten, mit der Maßgabe, dass  $R^2$  von  $R^3$  verschieden sein muss,

$R^4, R^5$  Wasserstoff oder  $\text{CH}_3$  bedeuten

- 5 durch Umsetzen eines Aldehyds der Formel (II),



mit einem Überschuss eines Ketons der allgemeinen Formel (III)



10

wobei  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid bei erhöhter Temperatur in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass

15

- a) die Durchmischung der homogenen Lösung von Aldehyd, Keton und wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur von 10 bis 120 °C stattfindet, dann

20

- b) das nicht im Reaktionsgemisch gelöste Wasser und Alkalihydroxid abgetrennt werden,
- c) anschließend das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrig siedendsten Komponente und einem Dampfdruck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300 Minuten ermöglicht,

25

- d) das Reaktionsgemisch unter Entspannung abgekühlt wird
- e) das Keton mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und
- f) das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne von überschüssigem Aldehyd und Nebenkomponenten befreit wird.

30

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 6-Methylhepta-3,5-dien-2-on, Pseudojonon, Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron und ihrer Isomeren eingesetzt.

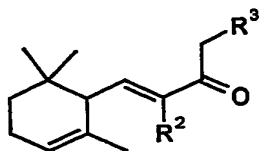
- 5 Als erfindungsgemäß eingesetzte Aldehyde werden bevorzugt Citral, Citronelal und 2,6-Dimethyloctanal, aber auch jeder geradkettiger oder verzweigter gesättigter oder auch ungesättigter Aldehyd mit 1 bis 10 C-Atomen, und als Ketone bevorzugt Aceton, 2-Butanon, oder 2 bzw. 3-Pentanon eingesetzt.
- 10 Unter wässriger Alkalilauge versteht man eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Lithiumhydroxid, vorzugsweise jedoch ein Natriumhydroxidlösung. Die Konzentration des eingesetzten Alkalihydroxids liegt zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 15 Gew.-%.
- 15 Unter den Isomeren versteht man sämtliche möglichen Stellungsisomere oder Doppelbindungsisomere der Pseudojonone oder Jonone.

- In dem erfindungsgemässen Verfahren wird dem homogenen Gemisch der Edukte Aldehyd, Keton und Wasser bei 10 bis 120 °C, bevorzugt bei Temperaturen kleiner als 50 °C nur soviel
- 20 wässrige Alkalilauge zugegeben, wie sich nach inniger Durchmischung homogen löst. Eventuell sich abscheidendes Wasser und Alkalihydroxid wird abgetrennt, bevor das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrig siedenden Komponente liegt und einem Druck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa, wobei  $p$  der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur ist,
- 25 durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten ermöglicht. Das Reaktionsgemisch wird durch Entspannung abkühlt, wobei ein Teil des Ketonüberschusses verdampft und der Rückführung zugeführt werden kann, das Keton dann mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wobei der Dampf soviel einer verdampfenden Säure enthält, dass die Katalysatorbase neutralisiert wird und sich ein pH-
- 30 Wert von 4 bis 9 einstellt und anschliessend das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne, vorzugsweise über eine Trennwandkolonne, wie sie z.B. in DE 3302525 oder in EP 804 951 offenbart ist, von überschüssigem Aldehyd und Nebenkomponenten befreit.

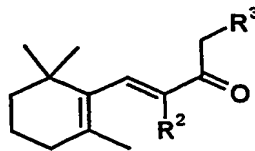
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von
- 35 Jononen der allgemeinen Formeln (IV), (V) und (VI) dadurch gekennzeichnet, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltene Pseudojonone zu Jononen der allgemeinen



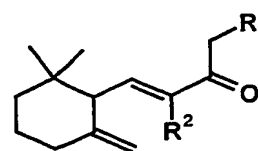
Formeln (IV)-(VI)



$\alpha$ -Isomer  
(IV)



$\beta$ -Isomer  
(V)



$\gamma$ -Isomer  
(VI)

5

umgesetzt werden.

10

Es war überraschend, dass die Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten, die als Nebenreaktion bei der heterogenen Katalyse durch Alkalihydroxid vor allem die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auftritt, zurückgedrängt werden kann, wenn das Gemisch aus Keton und Aldehyd unterhalb der Prozeßtemperatur im Reaktor nur mit soviel Alkalilauge gesättigt wird, wie das Gemisch und das homogene Gemisch in einem Rohrreaktor ohne weitere Durchmischung unter Eigendruck auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wird.

15

Vorteilhaft ist es, eventuell auftretende, nicht ins Gemisch eingelöste und somit überschüssige Alkalilauge am Reaktoreingang abzutrennen. Dies kann an einem Abscheider erfolgen, der entweder dem Reaktor vorgeschaltet ist oder in den Sumpf des Reaktors integriert ist.

20

Die Reaktion wird mit einem 5 bis 50, vorzugsweise bei einem 20 bis 25fachen molaren Überschuss an Keton gefahren, um eine optimale Ausbeute bezüglich des eingesetzten Aldehyds zu erzielen. Der nicht umgesetzte Anteil Keton wird nach der Reaktionsstrecke bei einem Druck von  $10^7$  bis  $10^9$  mPa<sub>abs</sub> abgetrennt und dem Frischketon zur Synthese wieder zugeführt.

25

Überraschenderweise kommt auch dem Wassergehalt des Aldehyd-Keton-Gemisches eine besondere Bedeutung zu. Dieser bestimmt offensichtlich die Menge an Alkalihydroxyd, welches sich im Aldehyd-Keton-Gemisch homogen einlösen kann. Der Wassergehalt des Aldehyd-Keton-Gemisches sollte zwischen 1 und 15% liegen. Die eingelöste Menge an Alkalihydroxyd bestimmt wiederum die Umsetzungsgeschwindigkeit, beeinflusst allerdings auch die Rate an unerwünschten Nebenprodukten. Dies steht im Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die

30

Abtrennung von überschüssiger Lauge vor dem Reaktor vorteilhaft ist. Im Gegensatz zum Stand der Technik wird dadurch erreicht, dass ins Reaktionsgemisch gegen Ende der Reaktion infolge der Zunahme des Wassergehaltes durch das Reaktionswasser kein weiteres Alkalihydroxyd eingelöst wird, welches in dieser Phase die Nebenproduktbildung begünstigt. Letztere spielt vor

allen bei empfindlichen ungesättigten Aldehyden wie z.B. Citral eine bedeutende Rolle und senkt die Ausbeute.

Das Wasser wird vorteilhaft über den Anteil der Ketonkomponente in das Verfahren eingetragen, welcher durch die Wasserdampfstrippung des Reaktionsgemisches nach dem Reaktor generiert wird. Es ist von wirtschaftlicher Bedeutung, dass dadurch der Ketonüberschuss mit geringem technischen und energetischen Aufwand abgetrennt werden kann, da eine aufwändige Trocknung vor der Rückführung überflüssig wird. Alternativ kann auch mit einem wasserfreien Gemisch aus Aldehyd-Keton gefahren werden und das benötigte Wasser (1 bis 15%) eingemischt werden, in dem eine sehr verdünnte Alkalihydroxydlösung verwendet wird. Umgekehrt lässt sich ein Gemisch aus Aldehyd-Keton mit sehr hohem Gehalt an Wasser verwenden, wenn eine konzentrierte Alkalihydroxydlösung zugemischt wird. Dabei ist eine tiefere Mischtemperatur erforderlich, um den unkontrollierten Beginn der Reaktion zu vermeiden. Gleichzeitig steigt der Verbrauch an Alkalihydroxid, da dieses nur zum Teil in die organische Phase übertritt. Zum Teil entzieht es dem Aldehyd-Keton-Gemisch Wasser und muss abgetrennt und entsorgt werden.

Die homogene Reaktionslösung wird unter Eigendruck in einem Rohrreaktor erhitzt, wobei die Reaktionstemperatur bei gegebener Verweilzeit so eingestellt wird, dass der Umsatz der Aldehydkomponente 60 bis 98%, vorzugsweise 85 bis 95% beträgt, wobei der nicht umgesetzte Aldehyd abgetrennt und in die Umsetzung rückgeführt wird. Der Rohrreaktor ist dabei so dimensioniert, dass die mittlere Verweilzeit zwischen 2 und 300 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Minuten liegt, in der Art, dass es möglichst zu keiner Rückvermischung kommt. Höhere Umsätze erfordern ein überproportionales Anheben der Reaktionstemperatur, was die Nebenproduktbildung begünstigt. Geringere Umsätze ermöglichen eine niedrigere Reaktionstemperatur, welche die Nebenproduktbildung zurückdrängt, erhöhen jedoch die Rückführströme Keton und Aldehyd und damit den Energiebedarf des Verfahrens.

Im Rohrreaktor muss die Rückvermischung minimiert werden. Dies kann erreicht werden durch einen ausreichend großen Reaktordurchmesser, um Turbulenzen zu vermeiden, oder aber auch durch Laminar-Flow-Einbauten jeglicher Art. Dies ist überraschend und steht im Widerspruch zum Stand der Technik, wo z.B. nach DE 31 14 071 Rohrreaktoren derart beschaffen sein müssen, dass unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichend turbulente Strömung herrscht.

Das Reaktionsgemisch wird auf Normaldruck entspannt, wobei es sich über die Verdampfung eines Teils des überschüssigen Ketons abkühlt. Das restliche Keton wird in einer Gegenstromkolonne mit Wasserdampf, dem eine äquimolare Menge von einer flüchtigen Säure beigemischt ist, ausgetrieben, wobei die Katalysatorbase neutralisiert und durch das Kondensat verdünnt wird. Der für die weitere Aufarbeitung günstigste pH-Wert an dieser Stelle liegt zwischen 4 und

9. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird das Rohprodukt getrocknet, in dem es aufgeheizt und in einen Flashbehälter gedüst wird, der unter vermindertem Druck gehalten wird. Von dort wird in eine Rektifikationskolonne überführt, in der das ungesättigte Keton unter vermindertem Druck von Verunreinigungen gereinigt sowie das nicht umgesetzte Aldehyd abgetrennt und von dort der Rückführung zugeführt wird. Die Rückführung geschieht vorteilhaft in einer Trennwandkolonne wie in EP 804 951 beschrieben, wobei hier vorzugsweise mit 2 Seitenabzügen gearbeitet wird, um beide Hauptfraktionen (Produkt und Aldehyd) in einem Schritt ausreichender Reinheit zu erhalten.

10 Ganz besondere Bedeutung hat das oben beschriebene Verfahren, wenn man Citral als Aldehydkomponente und 2-Butanon als Ketonkomponente einsetzt. Es bildet sich ein charakteristisches Gemisch aus 70 – 95 % n-Methylpseudojonon und 5 – 30% iso-Methylpseudojonon, welches sich zu einem charakteristischen Gemisch aus Methyljononen zyklisieren lässt. Methyljonone gibt es in den unterschiedlichsten Isomerenverhältnissen. Jedes von ihnen wird von der Riechstoffindustrie in großer Menge zur Herstellung von industriellen Parfums eingesetzt. Da jedes Isomerenverhältnis eine etwas andere Duftnote besitzt, ist die Reproduzierbarkeit eines einmal eingesetzten Isomerenverhältnisses von höchster Bedeutung.

20 Zu Herstellung der korrespondierenden Jonone wird das erhaltene Gemisch aus Pseudojononen mit hochprozentiger Schwefelsäure umgesetzt, und zwar vorteilhafterweise wie in DE 196 19 557 beschrieben. In Abweichung dazu sind Zyklisiertemperaturen von  $< 20^{\circ}\text{C}$  und eine Schwefelsäurekonzentration von  $< 90\%$  vorteilhaft, wenn zwischen Zyklisierung und Hydrolyse eine Verweilzeit von  $> 10$  Sekunden eingehalten wird. In diesem Fall ist eine Verweilzeit von bis zu 300 Sekunden, vorteilhafterweise 120 Sekunden anzustreben. Im Falle von Pseudojonon wird in hoher Ausbeute nahezu ausschließlich  $\beta$ -Jonon gebildet, während  $\alpha$ -Jonon und  $\gamma$ -Jonon nur im 1%-Bereich liegen und problemlos bei der Reindestillation über Kopf abgetrennt werden können.

30 Im Falle von Methylpseudojonon wird ein Isomerengemisch erhalten, welches als Hauptkomponente  $\beta$ -n-Methyljonon mit einem Anteil von ca. 80 % enthält, während die Bildung von  $\alpha$ -n- und  $\gamma$ -n-Methyljonon auf ca. 1 % zurückgedrängt wurde. Im Gegensatz dazu bildet sich überraschend viel  $\alpha$ -iso-Methyljonon, welches mit ca. 10% die entsprechenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Isomere (zwischen 1 und 2 %) deutlich übertrifft.

35 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

## Beispiel 1

## Herstellung von Pseudojonon

- 5 370 kg/h Citral (2,43 kmol/h), ca. 26kg/h Rückcitral, 3.800 kg/h wässriges 95%iges Aceton und 30 kg/h 5%ige wässrige NaOH werden vermischt. Es entsteht eine homogene Lösung, die vorsorglich über einen Phasenabscheider geleitet wird. Ist der Wasseranteil oder auch der NaOH-Anteil höher als angegeben, kann sich nach dem Mischprozess eine wässrige Phase abtrennen, die abgeschieden werden muss. Das Gemisch wird auf 108°C geheizt und durch einen 160 l
- 10 Rohrreaktor gepumpt. Die Reaktionstemperatur erwärmt das Gemisch weiter auf ca. 112°C. Bei einer Verweilzeit von ca. 2 min wird ein Umsatz von ca. 93% erzielt.

15 Die Reaktionsmischung aus dem Rohrreaktor wird auf Normaldruck entspannt. Hierbei destillieren ca. 2000 l/h Aceton ab, wobei sich die Produktlösung auf ca. 60°C abkühlt. Anschließend wird im Gegenstrom mit ca. 700 kg/h Dampf von restlichem Aceton befreit. Dem Dampf werden so viel Essigsäure zugesetzt, dass die Natronlauge im Gemisch neutralisiert wird und das ablaufende, wässrige Gemisch einen pH Wert von 4 – 5 aufweist. Das Aceton wird wieder in den Prozess zurückgeführt.

- 20 Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 100°C und ca. 50 mbar getrocknet und in einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen destillativ gereinigt. Am unteren Seitenabzug werden ca. 400 kg/h Pseudojonon mit einer Reinheit von 98% erhalten (Flächen-% GLC, Summe aller Isomere!). Am oberen Seitenabzug fallen ca. 26 kg/h Citral an (Summe aller Isomere), die kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt werden.

25

## Beispiel 2:

## Methylpseudojonone

- 30 110kg/h Citral (0,72 kmol/h), ca. 20 kg/h Rückcitral (0,13 kmol/h), 1.800 kg/h wässriges 82%iges 2-Buanon und ca. 20 kg/h 5%ige wässrige NaOH werden vermischt. Es entsteht eine homogene Lösung, die vorsorglich über einen Phasenabscheider geleitet wird. Ist der Wasseranteil oder auch der NaOH-Anteil höher als angegeben, kann sich nach dem Mischprozess eine wässrige Phase abtrennen, die abgeschieden werden muss. Das Gemisch wird auf 136°C ge-
- 35 heizt und durch einen 160 l Rohrreaktor gepumpt. Die Reaktionstemperatur erwärmt das Gemisch weiter auf ca. 138°C. In 4 Minuten Verweilzeit wird bezogen auf Citral ein Umsatz von ca. 82% erzielt.

Die Reaktionsmischung aus dem Rohrreaktor wird auf Normaldruck entspannt. Hierbei destillieren ca. 1000 l/h 2-Butanon ab, wobei sich die Produktlösung auf ca. 75°C abkühlt. Anschließend wird im Gegenstrom mit ca. 550 kg/h Dampf von restlichem 2-Butanon befreit. Dem Dampf werden so viel Essigsäure zugesetzt, dass die Natronlauge im Gemisch neutralisiert wird und das ablaufende, wässrige Gemisch einen pH Wert von 4 – 5 aufweist. Das 2-Butanon wird wieder in den Prozess zurückgeführt.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 100°C und ca. 50 mbar getrocknet und in einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen destillativ gereinigt. Am unteren Seitenabzug werden ca. 100 kg/h Methylpseudojonone mit einer Reinheit von 98% erhalten (Flächen-% GLC, Summe aller Isomere!). Am oberen Seitenabzug fallen ca. 20 kg/h Citral an (Summe aller Isomere), die kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt werden.

Es wird ein Isomerenverhältnis von etwa  $n : iso = 5 : 1$  erhalten.

### Beispiel 3

#### Methyljonone

Die Zyklisierung dieses Gemisches erfolgt nach DE 196 19 557:

Ca. 170 l/h Methylpseudojonone, 1.200 l/h Hexan (auf -8°C vorgekühlt!) und 100 l/h 91%ige Schwefelsäure werden hintereinander in einer Reaktionspumpe innig vermischt. Das Gemisch erwärmt sich spontan auf ca. 35°C, wird auf etwa 30°C gekühlt, bevor es in einer weiteren Reaktionspumpe mit ca. 300 l/h Wasser verdünnt wird. Das Gemisch erwärmt sich durch die Wasserzugabe auf ca. 57°C und wird über einen nachfolgenden Kühler auf < 45°C gehalten. Nach Abtrennen der stark schwefelsauren Wasserphase und einer weiteren Wasserwäsche wird im Gegenstrom mit Dampf das Hexan entfernt. Das Hexan wird wieder in die Reaktion zurückgeführt.

Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird bei ca. 50 mbar und 100°C getrocknet und in einer Trennwandkolonne mit 2 Seitenabzügen gereinigt. Im Hauptlauf (Seitenabzug 1) werden ca. 140 l/h Methyljonone mit einem Gehalt an  $\beta$ -n-Methylpseudojonon zwischen 80 und 90% erhalten.

## 10

In nachfolgender Tabelle ist eine der typischen Zusammensetzungen aufgelistet<sup>1)</sup>:

$\alpha$ -iso-Methyljonon	8,8 % $\pm$ 1	Summe Iso-Methyljonone	10,7 % $\pm$ 1,6
$\beta$ -iso-Methyljonon	0,8 % $\pm$ 0,1		
$\gamma$ -iso-Methyljonon	1,1 % $\pm$ 0,5		

$\alpha$ -n-Methyljonon	0,25 % $\pm$ 0,1	Summe n-Methyljonone	85,5 % $\pm$ 1,8
$\beta$ -n-Methyljonon	85,0 % $\pm$ 1,5		
$\gamma$ -n-Methyljonon	0,3 % $\pm$ 0,2		

<sup>1)</sup> E- und Z-Isomere werden gemeinsam ausgewiesen, wobei die E-Isomeren dominieren.

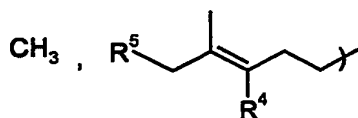
## Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen und Jononen

## Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Pseudojononen der allgemeinen Formel (I), sowie ihrer Isomeren

wobei R<sup>1</sup>

10



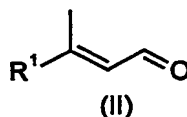
bedeutet

15

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bedeuten, mit der Maßgabe, dass R<sup>2</sup> von R<sup>3</sup> verschieden sein muß,

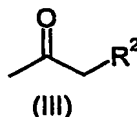
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> bedeuten

durch Umsetzen eines Aldehyds der Formel (II),



20

mit einem Überschuß eines Ketons der allgemeinen Formel (III)



25

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen, in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid bei erhöhter Temperatur in homogener Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass

30

- a) die Durchmischung der homogenen Lösung von Aldehyd, Keton und wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur von 10 bis 120 °C stattfindet, dann
- b) das nicht im Reaktionsgemisch gelöste Wasser und Alkalihydroxid abgetrennt werden,

**2**

- c) anschließend das homogene Reaktionsgemisch unter Vermeidung von Rückvermischung bei einer Temperatur, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrig siedendsten Komponente und einem Dampfdruck  $p$  von  $10^6$  bis  $10^7$  Pa durch einen Reaktor geleitet wird, der eine Verweilzeit von 2 bis 300 Minuten ermöglicht,
- 5 d) das Reaktionsgemisch unter Entspannung abgekühlt wird
- e) das Keton mit Dampf im Gegenstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und
- 10 f) das Rohprodukt getrocknet und über eine Rektifikationskolonne von überschüssigem Aldehyd und Nebenkomponenten befreit wird.